

⑩ 日本国特許庁 (J P) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-243562

⑬ Int. Cl. 4
G 01 N 30/26
B 01 D 15/08

識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)12月3日
7621-2G
6923-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 液体クロマトグラフ

⑯ 特 願 昭59-100208
⑰ 出 願 昭59(1984)5月17日

⑱ 発明者 中本晃 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑲ 出願人 株式会社島津製作所 京都市中京区河原町通二条下ル一ノ船入町378番地

⑳ 代理人 弁理士 野河信太郎

明細書

1. 発明の名前

液体クロマトグラフ

2. 特許請求の範囲

1. カラムに移動相を、その供給路を通じて送液するプランチャーポンプを有する液体クロマトグラフにおいて、

プランチャーポンプ吸引側の移動相供給路に、流路切換手段を介設するとともにこの流路切換手段からプランチャーポンプとは反対側に気泡検出手段を設け、この気泡検出手段から流路切換手段までの移動相供給路の容量がプランチャーポンプの1回の吸引量よりも大きく構成され、かつ流路切換手段に気泡の入った移動相を吐出する吸引・吐出手手段を接続し、気泡検出手手段から吐出される気泡検出手手段に基づいて、流路切換手段を切換操作させて吸引・吐出手手段に接続し、この操作後に、吸引・吐出手手段を吸引作動させる制御手段を設けてなる液体クロマトグラフ。

2. 移動相供給路が、テフロンチューブからな

る特許請求の範囲第1項記載の液体クロマトグラフ。

3. 気泡検出手手段が、テフロンチューブを介して設けた発光ダイオードとフォトトランジスタとからなる特許請求の範囲第1項又は第2項記載の液体クロマトグラフ。

4. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は高速液体クロマトグラフに関し、詳しくは高速液体クロマトグラフの気泡抜き構造に関する。

(ロ) 前述技術

一般に、高速液体クロマトグラフに使用される各種移動相(溶媒)には空気が溶解しているのが知られている。従つて、高速液体クロマトグラフ使用時に、その周囲温度の変化、圧力変化(減圧)などによつて溶解している空気が気泡となつて移動相供給路に発生することがある。特に、移動相送液用の送液ポンプ(プランチャーポンプ)の吸引側のサクションフィルターが、ゴミで汚れると、

送液ポンプの吸引抵抗が増えるため、送液ポンプが原液を吸引するとき、その吸引路の吐出側に気泡が発生し易く、また、移動相交換時に、フィルタ内の気泡がとれにくく、長時間欠けて気泡がでてくるという課題がある。さらに、アミノ酸分析、試料の濃縮などの場合のようになお複数の移動相を切換えて分析する場合には、送液ポンプの吸引側に複数切換バルブ、ラインフィルタなどを設置されるため、移動相供給路の抵抗抵抗が大きくなつて上記と同様に気泡が発生し易くなる。

以上の対策として、移動相を使用する前に十分に脱気したり、また、液体クロマトグラフ本体に脱気装置を組み込み、移動相供給路を例えばテフロンチューブで構成し、そのチューブの両端を減圧装置にして脱気したりしていった。

しかし、上記の使用前の脱気方法では、その操作が煩わしく、また、上記の脱気装置を組み込む構造では、送液ポンプ吸引側の移動相供給路が長くなる、すなわちデンドボリュームが大きくなつたり、真直液体クロマトグラフ本体が高価になる

不都合があつた。

(八) 目的

この発明は以上の事情に鑑みなされたもので、その主要な目的の1つは、送液ポンプの吸引側の移動相供給路に気泡検出手手段を設け、デンドボリュームを大きくすることなく、安価な構造で送液ポンプ内に気泡がはいるのを防止できるようにすることにある。

(二) 簡成

この発明は、カラムに移動相を、その供給路を通じて送液するプランチャーポンプを有する液体クロマトグラフにおいて、

プランチャーポンプ吸引側の移動相供給路に、後路切換手段を介設するとともにこの後路切換手段からプランチャーポンプとは反対側に気泡検出手手段を設け、この気泡検出手手段から後路切換手段までの移動相供給路の容量がプランチャーポンプの1秒の吸引量よりも大きく構成され、かつ後路切換手段に気泡の入つた移動相を吸引・吐出する吸引・吐出手段を接続し、気泡検出手手段から出力

される気泡検出手信号に基づいて、後路切換手段を切換操作させて吸引・吐出手手段に接続し、この接続後に、吸引・吐出手手段を吸引作動させる制御手段を設けてなる液体クロマトグラフである。

(本) 実施例

以下図に示す実施例に基づいてこの発明について詳説する。なお、これによってこの発明が確定されるものではない。

第1図に高速液体クロマトグラフ①の全体構成を示す。

図①……は移動相A～Fであり、これらの移動相は、その供給路④を通じてプランチャーポンプ④によって圧力センサー④、タンパー④、インジエクタ④、カラム④及び検出器部④に向て圧送される。また、前記各移動相④……はサクションフィルター④でそれらの汚れが取り除かれるとともに、7ポートを有する移動相切換バルブ④で、適宜それらの供給が切り換えられて吸引されている。一方、プランチャーポンプ④は、端円板状のカム④とプランチャーポンプモータ④によつて

吸引・吐出作動され、その吸引・吐出作動はカム④に取付けたフォトセンサー④と、このセンサーから出力される出力信号によって作動するプランチャーポンプモニター④とによってモニターされる。

プランチャーポンプ④と移動相切換バルブ④との間の移動移動相供給路④には、後路切換手段としての3方電磁弁A④が介設されるとともに、この3方電磁弁A④と移動相切換バルブ④との間に気泡検出手部④が接続されている。3方電磁弁A④の1ポート④には、吸引・吐出手手段としての注射器④が吸引・吐出部④を介して接続されている。この吸引・吐出部④には、3方電磁弁B④が介設されており、その1ポート④には接液路④に接続されている。例は注射器頭を吸引・吐出作動させる往路モータ④である。

第2図は、前記気泡検出手部④の拡大図である。気泡検出手部④は、3方電磁弁A④との間に移動相供給路④の容量が、プランチャーポンプ④の1ストロークの吸引容量よりわずかに大きくなる位置の移動相供給路④を介してその外周面近傍に設置

される発光ダイオード回とこの発光ダイオードの光を受光して出力するフォトトランジスタ回とかなる。

例はこのフォトトランジスタ回から出力される出力信号で作動して制御信号を出力する制御部である。この制御部回は、その制御信号によってプランチャーボンプモータ回及び注射器モータ回の作動をそれぞれ停止及び開始させるとともに、3万電磁弁A回の切換作動をさせる。なお、3万電磁弁A回の切換作動は、プランジャー位置モニタ回から出力される出力信号によって行なわれ、プランチャーボンプ回吸引中は、3万電磁弁A回のb及びcポートに移動相供給路回が接続されている。

次に、上記液体クロマトグラフ(I)の作動について説明する。

第3回はフォトトランジスタ回から出力される出力電流グラフで点線はしきい値を示す。第4回はプランチャーボンプ回の吸引。吐出波形図である。なお、気泡検出部回の出口管a、プランチャ

ーボンプ回の入口側逆止弁c及び3万電磁弁B回の残り2ポートf-hとして説明する。

a～b～c～e間の移動相供給路回に気泡回がない状態でプランチャーボンプ回が吸引作動すると、a～b間は気泡被出部回により下流の移動相回を入れ換わる。次いで、この移動相に気泡が1つでも入っていると、気泡被出部回を通過するとときに、第3回のようにフォトトランジスタ回の出力電流が、気泡被出部の出力電流i：からi'：に変化する。第4回のi'：になると、3万電磁弁A回は、b～d間に切換わる。同時に、3万電磁弁B回も制御部回からの制御信号によってf～h回が導通するとともに、注射器モータ回が作動して、注射器回が吸引作動して、a～b～d間の気泡の入った移動相回全量を1回で吸引する。そして、さらに気泡回が排出されると、上記状態のままでさらに注射器回が吸引作動してa～b間の気泡回を除去する。そこで、注射器回から吸引中に気泡が排出されなかつたら3万電磁弁B回もg及びhポートが導通するとともに、再度、注射器モータ

回が吐出作動して、注射器回内の移動相回を導通する。また、移動相回が1種類の場合には、3万電磁弁B回の出口aを移動相回を入れる移動相容器回に接して移動相回を切換することもできる。以上の気泡抜き期間は、第4回のi'～i'z間(Δt)となる。また、プランチャーボンプとして定産吐出・高速吸引型プランチャーボンプを用いて、例えは、その吐出流量を1.0ml/min前後の通常よく使用される流量とすると、前記 Δt は、6秒前後となるため、注射器回の容積 V_C としてはプランチャーボンプ回の容積 V_L の100程度であれば十分である。ここで、 V_L を100mlとすると、 V_C は10mlとなる。

以上のこととく高速液体クロマトグラフ(I)を構成することによって以下の効果を挙げることができる。

(a) 移動相供給路回のa～bの気泡を注射器回で除去するため、デッドボリュームを大きくすることなく、安価な構造でプランチャーボンプの吐出側の移動相供給路回に気泡が入るのを防止でき

る。

(b) 移動相供給路回内に3万電磁弁A回以外設けていなく、かつ前項(a)のごとくデッドボリュームが小さいため、移動相回の交換が簡単にできる。

(c) 前項のため、アミノ酸分析などのようなステップワイズグラジェントにおいてもプランチャーボンプ回に気泡が入ることなく、迅速に移動相を交換することができる。

他の実施例として、以上の気泡抜き構造はプランチャーボンプのおよび水を自動的に行う場合にも利用することができる。例えは、第7回において、各移動相容器回 $\cdots\cdots$ から逆止弁回までの移動相供給路回が空気だけの場合には、プランチャーボンプ回は自力では移動相回を吸引することができない。そのため、3万電磁弁A回のb及びcポートを接続して、移動相切換バルブ回を順次切換作動させて、その切換作動の都度に、注射器回で各移動相回 $\cdots\cdots$ をb位置まで吸引すると、c～e回はその容量が小さいため、プランチャーボンプ回はb位置まで来ている移動相回を吸引すること

ができる。また、この方法は、各移動相を迅速に交換する場合にも用いることができる。

(八) 第8項

この発明は、プランチャーポンプ吸引側の液路切換手段と気泡検出手段との間の移動相に気泡が入っているときに、この移動相を吸引・吐出手段で移動相送液路外に吸引することによって、プランチャーポンプ吸引側の移動相供給路を長くすることなく、安価でかつ簡単な構造でプランチャーポンプ吐出手側の移動相供給路に気泡が入ることを防ぐことができ、それによって、複数の移動相を用いる場合でも、それらの移動相の交換を迅速に行うことができるようとするものである。

4. 図面の簡単な説明

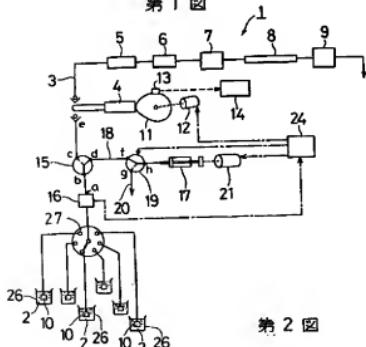
第1図はこの発明に係る高速液体クロマトグラフの実施例を示す構成説明図、第2図はこの気泡検出手段の構造構成図、第3図はこのフォトトランジスタの出力電圧グラフ、第4図はこのプランチャーポンプの吸引・吐出手形説明図である。

(1) ……液体クロマトグラフ、(2) ……移動相、

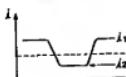
代理人弁理士野河信太郎



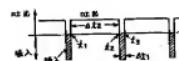
第1図



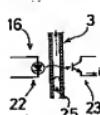
第3図



第4図



第2図



PAT- NO: JP360243562A
DOCUMENT- IDENTIFIER: JP 60243562 A
TITLE: LIQUID CHROMATOGRAPH
PUBLN- DATE: December 3, 1985

INVENTOR- INFORMATION:
NAME
NAKAMOTO, AKIRA

ASSIGNEE- INFORMATION:
NAME
SHIMADZU CORP COUNTRY
N/A

APPL- NO: JP59100208

APPL- DATE: May 17, 1984

INT- CL (IPC): G01N30/26, B01D015/08

US- CL- CURRENT: 210/198.2

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent economically infiltration of air bubbles into a liquid delivery pump, by installing a bubble detecting means in a transient-phase supply passage on the suction side of a liquid delivery pump.

CONSTITUTION: Even a single air bubble 25 existing in a transient-phase supply passage, its passage through an air bubble detecting member 16 causes change of output voltage of a phototransistor 23, a three-way electromagnetic valve 15 changes from (b) to (d). At the same time, a three-way electromagnetic valve 19 connects (f) with (b) also by a controlling signal from a controlling member 24, and an injector motor 21 is operated for suction of an injector 17 and a total volume in the moving bed 2 containing air bubble in a single stroke. Further, when an air bubble 25 is detected further, the injector 17 operates to draw with the above condition remaining unchanged removing thus air bubbles 25 located between (a) and (b). Here, if an air bubble is not found during the course of suction from the injector 17, (g) and (h) ports become open through the valve 19 also and the motor 21 is driven to suction again discharging the moving bed 2 out of the inside of the injector. When a plunger pump 4 is driven to suction without an air bubble in the supply passage 3, for a range between (a) and (b), displacement of the moving bed in the lower reach from the detecting member 16 occurs.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPC&Japi o